Über einige neue Derivate der m-Oxybenzoësäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 25. April 1891

von

AUGUST CLEMM

aus Ludwigshafen a/Rhein.

Opponenten:

Stud. chem. Marco Nicolitsch.
» Berthold Schwartz.
» Wilhelm Birkner.

BERLIN 1891.

Druck von Martin Oldenbourg, Adlerstrafse 5.

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit behandelt einige neue Abkömmlinge der m-Oxybenzoësäure. Bevor ich zur Beschreibung des experimentellen Teiles übergehe, sei es mir verstattet, an der Hand der Litteratur die wichtigsten Darstellungsarten der m-Oxybenzoësäure, des zu der Säure gehörigen Alkohols und Aldehyds, sowie deren wichtigsten bisher bekannten Derivate in kurzen Worten zu schildern.

Die m-Oxybenzoësäure oder deren Salze kommen in der Natur fertig gebildet nicht vor. Dagegen gelang es auf künstliche Weise dieselbe durch verschiedene Reactionen zu erhalten. Im Jahre 1854 entdeckte und stellte Gerland[1]) zuerst die m-Oxybenzoësäure dar. Er erhielt dieselbe bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine concentrierte, heisse, wässerige Lösung von Amidobenzoësäure, wobei sich beim Erkalten die neue Säure in rötlich gefärbten Krystallen ausschied, die durch Kochen mit Blutkohle vollständig farblos und analysenrein wurden.

Fischer[2]) verbesserte das Verfahren, indem er die

---

[1]) Gerland, Annalen 91. 189.
[2]) Fischer, Annalen 127. 38.

m-Amidobenzoësäure in 150—180 Teilen Wasser löst, zum Sieden erhitzt und mittelst einer engen Gasleitungsröhre mit feiner Spitze salpetrige Säure in langsamem Strome einleitet. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung und Dunkelfärbung geht die Reaction vor sich, die beendet ist, sobald Harzbildung eintritt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren mit Tierkohle aus heifsem Wasser erhielt er die Säure rein, die bei 200° C. schmolz und durch die Analyse identificiert wurde.

Durch längeres Schmelzen von m-Kresol mit Aetzkali erhielt Barth[1]) die Säure, während sie Demberg[2]) durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Chlorbenzoësäure erhielt. Endlich fand Griess[3]) die Säure durch Kochen der Salpetersäure-diazobenzoësäure mit Wasser, wobei die Reaction nach folgender Gleichung verlief:

$$C_7H_4N_2O_2,\ HNO_3 + H_2O = C_7H_6O_3 + N_2 + NHO_3$$

Während alle diese Darstellungsmethoden teilweise sehr geringe, keine aber gröfsere Ausbeuten lieferte, gelang es Barth, die m-Oxybenzoësäure durch Schmelzen von Sulfobenzoësäure mit Kali in gröfseren Mengen gegen 70—75 % der theoretischen Ausbeute zu erhalten[4]). Da durch diese Operation die Säure in ausgiebigem Mafse erhalten wurde, und so zu Versuchszwecken an Interesse gewann, soll in kurzem eine Beschreibung der Darstellung erfolgen:

In einen geräumigen, 100 gr geschmolzener und zer-

---

[1]) Barth, Annalen 154, 361.
[2]) Demberg, Annalen 148, 222.
[3]) Peter Griess, Znitschrift 1862, 97.
[4]) Barth, 148, 33.

riebener Benzoësäure enthaltenden Kolben wurden solange Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure eingeleitet, bis letztere im Überschufs ist und der Kolben eine bräunliche, dickflüssige Masse enthält. Eine Kühlung des Kolbens ist überflüssig, ja sogar hinderlich. Durch einen Trichter mit enger Ausflufsöffnung wird die Masse in kaltes Wasser tropfen lassen und darauf mit Kalkmilch übersättigt. Nachdem der gebildete Gyps abfiltriert, die Lösung etwas eingeengt und in der Wärme mit kohlensaurem Kalium in hinreichender Menge versetzt ist, wird nach Beseitigung des ausgeschiedenen kohlensauren Kalkes die Lösung des sulfobenzoësauren Kalis zur Trockne eingedampft. Dieses Salz wird mit dem $2^1/_2$fachen (nach Heintz $1^1/_2$)[1]) Menge Aetzkali und etwas Wasser in einer Silberschale bis zum Schmelzen erhitzt, mit Schwefelsäure neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Absättigen der Schmelze entweicht schwefelige Säure in grofsen Mengen. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt die m-Oxybenzoësäure in weifsen dicken Krystallen, die durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser von den immer mitgebildeten geringen Mengen niederer Fettsäuren getrennt und durch Schwefelkohlenstoff von etwa anhängenden Spuren von Benzoësäure gereinigt werden.

Nach diesen Darstellungsweisen folge eine kurze Beschreibung der Eigenschaften der Säure.

Die gewöhnliche oder m-Oxybenzoësäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser; in letzterem ungefähr in 260 Teilen von 0^0.

---

[1]) Heintz, Annalen 153, 330.

Sie krystallisiert gewöhnlich in kleinen Warzen, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen ohne Krystallwasser und schmilzt bei 200°[1]). Sie besitzt süfsen Geschmack. Die Lösungen der Säure in Wasser und Alkohol reagieren stark sauer[2]). Mit Eisenchlorid versetzt giebt die wässerige Lösung keine Färbung. Sie sublimiert unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wobei sie sich an kalten Gegenständen in Form stark glänzender, weifser Nadeln absetzt[3]). Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt sie bei sehr hoher Temperatur in Phenol und Kohlensäure.

In saurer Lösung liefert die Säure bei der Behandlung mit Natriumamalgam m-Oxybenzenylalkohol. Es ist dies ein Unterschied von der o- und p-Säure, die es nicht thun.

Was die Salze der Säure betrifft, so giebt sie mit Alkalien leicht lösliche, schwierig in Krystallform darstellbare Verbindungen[4]); die mit alkalischen Erden sind schwerer löslich und krystallisieren in Nadeln. Ihre Salze mit den Oxyden der schweren Metalle sind in Wasser und Alkohol unlöslich, leicht in Säuren.

Es sind dargestellt das Barhumsalz[5]) durch übersättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryum; dasselbe ist gummiartig ohne Krystallwasser. — Das Ammoniumsalz durch Lösen der Säure in verdünntem, wässerigem Ammoniak; krystallisiert ohne Krystallwasser.

Das Cadmium- resp. Kupfersalz bildet sich beim Auf-

---

[1]) Fischer, Annalen 127, 48.
[2]) Gerland, Annalen 91, 191.
[3]) Gerland, Annalen 91, 190.
[4]) Gerland, Annalen 91, 191.
[5]) Barth, Annalen 148, 33.

lösen von kohlensaurem Cadmium resp. Kupfer in der freien Säure. Ersteres krystallisiert in Warzen oder Nadeln, letzteres in grünlichen Nadeln mit einem Molekül Wasser. Das einbasische Eisensalz krystallisiert in Prismen und ist leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich, während das zweibasische, ebenfalls in Prismen krystallisierende, Eisensalz leicht in kaltem Wasser löslich ist[1]). Das Bleisalz ist farblos.

Zum Schlusse füge ich noch die wichstigsten Derivate der m-Oxybenzoesäure an.

Der Methylester[2]) wurde durch Erhitzen aequivalenter Mengen m-Oxybenzoësäure Aetzkali und Jodmethyl auf 140° gewonnen.

Der Aethylaether entsteht nach der üblichen Methode durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure[3]).

Der Methylaethylaether[4]) ensteht durch Erhitzen des Natriumoxybenzoësäureaethylaethers mit Jodmethyl auf 140° im Einschlufsrohr nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\COO\cdot C_2H_5\end{cases} + CH_3J = C_6H_4\begin{cases}O\cdot CH_3\\COO\cdot C_2H_5\end{cases} + NaJ\,.$$

Der Dimethylaether bildet sich beim Erhitzen der Säure (1 Mol) und den berechneten Mengen Kalilauge (2 Mol) und Jodmethyl (2 Mol) im Schiefsrohr auf 140°. Die bei-

---

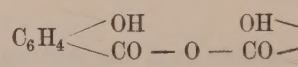
1) Gerland, Annalen 91. 190.
2) Graebe, Schultzen, Annalen 142, 352.
3) Derselbe, Schultzen Annalen 142, 351.
4) Derselbe.

den letzten Aether geben beim Verseifen mit Kalilauge m-Oxybenzoësäure[1]).

Während die obengenannten Körper fest sind, ist der Diaethylaether[2]) ein bei 263° siedendes Öl, das auch bei dauernder Kühlung auf 13° nicht erstarrt.

Der Allylester entsteht beim Behandeln des Aethylester mit Allyljodid und Kalilauge; er krystallisiert in Blättchen, die bei 148° schmelzen. — Schliefslich ist noch Acetylaether bekannt, der beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid auf 100—110° entsteht und ebenfalls fest ist[3]).

Ferner ist das Anhydrid der Säure dargestellt worden von der Formel



das sich bei der Behandlung der Säure mit Phosphoroxychlorid, auf 40—50° erhitzt, bildet. Seine Lösung reagiert neutral und giebt mit Essigsäureanhydrid keine Acelylverbindung. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak resp. Anilin bildet sich das Amid resp. Anilid der m-Oxybenzoësäure[4]).

Endlich sei noch das hier am meisten interessierende Nitril erwähnt, das Griess[5]) beim Kochen von schwefelsaurem m-Diazobenzonitril mit Wasser erhielt. Es ist dies eine Reaction, die bei der o- und p-Säure nicht gelang.

---

[1]) Graebe, Schultzen, Annalen 142, 351.
[2]) Heintz, Annalen 153, 340.
[4]) Schiff, Berichte 15. 2588.
[5]) Griess, Berichte 8, 859.

In kleinen Mengen fand es Smith[1]) beim Destillieren von Oxybenzaësäure mit Rhodankalium.

Wie schon oben bemerkt, läfst sich die Säure zum Alkohol reduzieren. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine durch Salzsäure stets sauer gehaltene wässerige Lösung der Säure bildet sich nach circa 12 Stunden der Alkohol, der mit Aether ausgeschüttelt wird und nach dessen Verdunsten der Rückstand in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat erwärmt wird, um ihn von fremden Beimengungen zu reinigen. Dieser Alkohol krystallisiert in derben Spiefsen, die den Schmelzpunkt 67° zeigen. Ersiedet gegen 300° unter teilweiser Zersetzung[2]).

Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung. Durch Schmelzen mit Aetzkali entsteht wieder die Säure.

Von Derivaten sind das Mono- und Diacetat bekannt, von denen ersteres ein bei 55° schmelzender, bei 295° unter teilweiser Zersetzung siedender Körper ist und durch Eintragen des Alkohols in ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure sich bildet, letzerer ein bei 290° siedendes Oel ist[3]), das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Alkohol sich bildet.

Bei der Reduction der m-Oxybenzoësäure bildet sich neben dem Alkohol auch m-Oxybenzaldehyd, wie Sandmann[4]) auf Veranlassung von Professor Tiemann im Jahre 1881

---

1) Smith, Journal für prakt. Chemie 16, 221.
2) Velden, Journal für prakt. Chemie 15, 165.
3) Velden, Journal für prakt. Chemie 15, 165.
4) Tiemann, Berichte XIV, 169.

constatierte. Da die Trennung und Reinigung des auf diese Weise erhaltenen Aldehyds von dem Alkohol aber sehr schwierig ist, sind auch die Ausbeuten an der zuerst genannten Verbindung entsprechend gering.

In einem kurz nach dieser Zeit veröffentlichten Patente[1]) der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning, wurde ein neues Verfahren zur Darstellung des m-Oxybenzaldehyds aus Benzaldehyd angegeben, der zuerst in das Nitroprodukt, das sich bei der Nitrierung fast ausschliefslich bildet, übergeführt und durch successives Amidieren, Diazotieren und Hydroxylieren in den m-Oxybenzaldehyd verwandelt wurde.

Tiemann und Ludwig[2]) verbesserten das Verfahren indem sie das aus dem Nitroprodukt dargestellte Amidoprodukt nicht isolierten, sondern direkt weiter verarbeiteten. Da der m-Oxybenzaldehyd von Interesse für die vorliegende Arbeit ist, sei es gestattet, eine ausführliche Beschreibung der Darstellung, wie sie von mir befolgt wurde und mit einigen Erfahrungen, die ich dabei machte, folgen zu lassen.

Es wurde Benzaldehyd in eine gut abgekühlte Lösung von Kaliumnitrat (in geringem Überschufs) und concentrierter Schwefelsäure in berechneten Mengen mit der Vorsicht eingetragen, dafs die Temperatur möglichst niedrig blieb, auf keinen Fall 20° überstieg. Ist aller Benzaldehyd eingetragen, so läfst man das Gemisch noch einige

---

[1]) Deutsches Reichspatent No. 18061 v. 20. IX. 1881.

[2]) Tiemann, Berichte XV, 2044.

Zeit stehen, und gießt dann die ganze Masse in das zehnfache Volumen Wasser.

Es krystallisiert das Nitroprodukt in weißen Krystallen aus, die von dem anhaftenden Öle am besten abgesaugt werden und die den angegebenen Schmelzpunkt 58° haben. Ist die Operation mit Vorsicht gemacht, so erhält man theoretische Ausbeute.

Dies Nitroprodukt wird mit Salzsäure und Zinnchlorür reduciert und zwar wird der m-Nitrobenzaldehyd mit einer Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure übergossen und unter stetem Umschütteln, langsam auf 60° erhitzt.

Die Flüssigkeit färbt sich bald tiefrot und die Reaction ist beendet, sobald Zinnchlorür durch Quecksilberchlorid nicht mehr nachweisbar ist. Die Flüssigkeit wird erkalten lassen und von dem in geringen Mengen ausgeschiedenen roten Niederschlage abfiltriert. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird mit dem einfachen Volumen Wasser verdünnt und unter guter Abkühlung die berechnete Menge wässeriger Kaliumnitritlösung unter Umschütteln zugesetzt. Die Reaction ist beendet, wenn in einer Probe Jodzinkstärkelösung salpetrige Säure nicht mehr nachweisbar ist. Ich fand, daß die Ausbeute wesentlich vom vorsichtigen Diazotieren abhängt und brachte, wenn die Temperatur nicht über 5° C. stieg, die Ausbeute bis zu 15%.

Darauf wurde die Lösung auf dem Wasserbade auf circa 60° erhitzt, worauf lebhafte Stickstoffentwickelung eintrat und sobald dieselbe nachgelassen, wird die Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich dabei ein harziges Produkt auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus,

dafs, so lange die Flüssigkeit noch heifs ist, abfiltriert wird. Darauf wird das Filtrat mit Aether einige Male ausgeschüttelt und der Aether abgetrieben. Es resultiert ein rotbraunes Öl, das Verunreinigungen verhindern, um zu Krystallen zu erstarren.

Behufs Reinigung wird das Öl mit verdünnter Schwefelsäure noch warm ausgeschüttelt und mit Aether extrahiert. Diese Operation wird einige Male wiederholt, bis das resultierende Öl krystallisiert. Diese Krystallmasse wurde aus heifsem Wasser umkrystallisiert und gab gelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt 104° haben, wie ihn reiner Oxybenzaldehyd hat.

Von Derivaten des m-Oxybenzaldehyd sind α. und β. Nitro-m-oxybenzaldehyd bekannt, die in dem oben angegebenen Patente und einem Zusatzpatente[1]) näher beschrieben sind.

Eben dieselben sind auch von Ludwig und Tiemann[2]) dargestellt worden.

Der Acet m-Oxybenzaldehyd[3]) wird aus dem Kaliumsalz des m-Oxybenzaldehyds und Essigsäureanhydrid erhalten.

Der methylierte m-Oxybenzaldehyd[4]) wurde erhalten, indem man eine concentrierte methylalkoholische Lösung des Aldehyds mit der $1^1/_2$fachen Menge Methyljodid vier Stunden kocht.

---

[1]) Patent F. 13080, 27. Mai 1882.
[2]) Berichte XV, 3052.
[3]) Berichte XV, 2053.
[4]) Berichte XVIII, 2571.

Rieche hat die Mononitroderivate des methylierten m-Oxybenzaldehyds genau untersucht[1]).

Auf Veranlassung von Herrn Professor Tiemann habe ich, um den m-Oxybenzaldehyd näher zu charakterisieren, einige neue Derivate desselben mit Hülfe von Methoden dargestellt, welche mit den nötigen Vorsichtsmafsregeln, wie sie bei den einzelnen Körpern näher beschrieben werden sollen, angeführt, fast durchweg glatt verliefen.

Es wurde zunächst der m-Oxybenzaldehyd in das m-Oxybenzaldoxim nach dem Verfahren von Lach[2]) übergeführt und dieses in das Acetyl-m-oxybenzonitril[3]) verwandelt. — Letzteres giebt beim Verseifen mit Natronlauge das m-Oxybenzonitril.

Von dem m-Oxybenzonitril ausgehend, habe ich ferner eine Reihe neuer Derivate der m-Oxybenzoësäure bereitet.

---

1) Berichte XXII, 2347.
2) Berichte XVI, 1785.
3) Berichte XVII, 1572.

Experimenteller Teil.

m-Oxybenzenylphenylhydrazon.

$$C_6H_4\begin{cases} CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OH \end{cases}.$$

Es wurde m-Oxybenzaldehyd in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin in der berechneten Menge versetzt. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gekocht, ihre gelbe Farbe verlieren und weifs werden. Löslich ist dieser Körper in Alkohol, Aether, heifsem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Umkrystallisiert wurde der Körper durch Lösen in heifsem Benzol und Fällen mit Ligroïn als weifses Pulver. — Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 130°. — Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2160 gr Substanz gaben 0,5827 gr CO_2 und 0,1100 gr H_2O.

II. 0,160 gr Substanz gaben bei 743 mm Druck und 18°C. 19 Volumen Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{13}	= 156 =	73,58 %	73,6 %	—
H_{12}	= 12 =	5,66 »	5,38 »	—
N_2	= 28 =	13,20 »	—	13,5 %
O	= 16 =	7,56 »	—	—
	212 =	100,00 %		

m-Oxybenzaldoxim.

$$C_6H_4\begin{cases}CHNOH\\OH\end{cases}.$$

Es wurden 20 gr m-Oxybenzaldehyd mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat (in geringem Überschufs) und der berechneten Menge Natriumcarbonat zusammengebracht und circa 24 Stunden stehen lassen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Hierauf wird das Gemisch mit Salzsäure schwach angesäuert und der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verjagt.

Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten ein dickes, gelbes Öl zurückbleibt, das aber nach einiger Zeit vollständig erstarrt. Dasselbe ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, heifsem Benzol, Alkalien und Säuren, unlöslich in Ligroïn und kaltem Benzol. Der festgewordene Körper wurde aus Benzol umkrystallisiert und lieferte weifse, seidenglänzende, weiche Krystalle, die in Büscheln zusammenhängen und den Schmelzpunkt 87,5° haben. Dieser Körper wurde nach den Resultaten der Analyse als das gesuchte m-Oxybenzaldoxim erkannt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die durch die Phenolgruppe hervorgerufen wird. Mit Fehling'scher Lösung giebt sie eine schwach grünliche Färbung, jedoch keine Fällung. Die Ausbeute ist theoretisch.

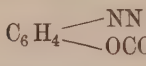
Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1530 gr Substanz gaben 0,3430 gr CO_2 und 0,0740 gr H_2O.

II. 0,2402 gr Substanz gaben bei 764,25 mm Druck und 22°C. 20,9 ccm Volumen Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_7	= 84 =	61,31 %	61,2 %	—
H_7	= 7 =	5,10 »	5,5 »	—
N	= 14 =	10,21 »	—	9,96 %
O_2	= 32 =	23,38 »	—	—
	137 =	100,00 %		

Acetyl-m-Oxybenzonitril.



Es wurden m-Oxybenzaldoxim mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid circa $2^1/_2$ Stunden (aber nicht kürzer, da sonst Schmieren resultieren, die nicht fest werden und nicht gereinigt werden können), lang am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Produkt in Sodalösung gegossen, bis zur alkalischen Reaction, wobei sich alsbald ein fester Körper ausscheidet, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird der Körper in Aether gelöst und der Aether verdunstet. Es bleibt ein dickes gelbes Öl zurück, das über Nacht fest wird in Form von starken, nadelförmigen Krystallen; dieselben lösen sich in Benzol, Alkohol, etwas in heifsem Wasser und Aether, sind unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Zum Zweck der Gewinnung ganz analysenreiner Substanz wurde der Körper in Benzol gelöst und mit Ligroïn versetzt. Es krystallisieren lange schöne, durchsichtige Krystalle in Form von Prismen aus. Die Analyse bestätigt den gesuchten Körper Acetyl-m-oxybenzonitril. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°. Die Ausbeute ist theoretisch.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2640 gr Substanz gaben 0,649 gr CO_2 und 0,126 gr H_2O.

II. 0,2062 gr Substanz gaben 16,2 ccm Stickstoff bei 763,5 mm Druck und 23° C.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_9 =	108 =	67,08 %	67,04 %	—
H_7 =	7 =	4,34 »	4,43 »	—
N =	14 =	8,69 »	—	9,01 %
O_2 =	32 =	19,89 »	—	—
	161 =	100,00 %		

m-Oxybenzonitril.

$$C_6H_4\begin{cases}CN\\OH\end{cases}.$$

Das Acethyl-m-oxybenzonitril wurde mit verdünnter Notronlauge gelöst und einige Minuten gelinde auf dem Wasserbade erwärmt und darauf bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die ganze Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dessen Verdunsten bleibt ein helles gelbes Öl zurück, das im Vacuum über Nacht krystallisiert.

Die Krystallmasse ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Gereinigt wurde der Körper durch Lösen in Benzol, aus welchem er unter Zusatz von Ligroïn in kleinen, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 82° auskrystallisierte haben. Die wässerige Lösung dieses Körpers giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Farbe, mit Fehling'scher

Lösung dagegen keine Veränderung. In seinen Löslichkeitsverhältnissen sowohl wie seinem Schmelzpunkt stimmt er mit dem durch Kochen von schwefelsaurem m-Diazobenzonitril[1]) $H_2SO_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4CN$ mit Wasser und dem durch Erhitzen von m-Oxybenzoësäure im Ammoniakstrome auf 220—230° dargestellten m-Oxybenzonitril überein.

Eine sehr kleine Menge des Nitrils entsteht auch beim Destillieren von Oxybenzoësäure mit Rhodankalium[2]).

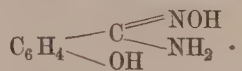
Die Analyse bestätigt den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

I. 0,1100 gr Substanz gaben 0,2840 gr CO_2 und 0,043 gr H_2O.

II. 0,1784 gr Substanz gaben bei 760,5 mm Druck und 22° C. 19 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$C_7 = 84 =$	70,58 %	70,41 %	—
$H_5 = 5 =$	4,20 »	4,34 »	—
$N = 14 =$	11,76 »	—	12,13 %
$O = 16 =$	13,46 »	—	—
$119 =$	100,00 %		

m-Oxybenzenylamidoxim.



Es wurden 12 gr m-Oxybenzonitril in absolutem Alkohol möglichst concentriert gelöst und dazu die berechnete,

[1]) Griess, Berichte 8, 859.

[2]) Smith, Journal für prakt. Chemie 16, 221.

concentrierte, wässerige Lösung Hydroxylaminchlorhydrat und die berechnete Menge Natriumcarbonat, ebenfalls in concentrierter wässeriger Lösung gebracht.

Diese Lösung wird circa 6 Stunden auf 60° C. in Verschlufsflaschen erhitzt. Die Bildung geht auch innerhalb 3—4 Stunden vor sich bei höherer Temperatur (80—90°), nur ist die Ausbeute nicht theoretisch. Ebenso bildet sich der Körper, wenn man die oben beschriebene Lösung 5 bis 6 Tage sich selbst überläfst. — Nachdem die erhitzte Lösung erkaltet ist, die sich während der Reaction dunkler gefärbt hat, wird sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und um die anorganische Substanz von der organischen zu trennen, der resultierende Körper mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt ein dunkles braunes Öl zurück, das nach einiger Zeit fest wird und das leicht in Wasser in Lösung geht, woraus es, auf dem Wasserbade eingeengt, in reinen Krystallen in Gestalt kleiner farbloser Nadeln in warzenförmigen Gruppen auskrystallisiert. Dieselben geben in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid dunkelrote Färbung, mit Fehlingscher Lösung ähnlich wie andere Amidoxime, die in neuerer Zeit dargestellt wurden, keinen Niederschlag, sondern smaragdgrüne Färbung. Mit Salzsäure giebt der Körper ein wohlcharakteresiertes salzsaures Salz.

Er geht in Aether, Alkohol, Wasser, Benzol in Lösung, nicht in Ligroïn. Der Schmelzpunkt, liegt bei 71° C.

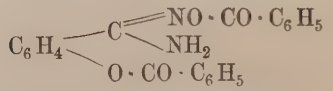
Die Analyse bestätigt den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

I. 0,2350 gr Substanz gaben 0,475 gr CO_2 und 0,1155 gr H_2O.

II. 0,1810 gr Substanz gaben bei 762,7 mm Druck und 22° C. 29,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
$C_7 = 84 =$	55,26 %		55,07 %	—
$H_8 = 8 =$	5,26 »		5,45 »	—
$N_2 = 28 =$	18,42 »		—	18,66 %
$O_2 = 32 =$	21,06 »		—	—
$152 =$	100,00 %			

Dibenzoyl-m-oxybenzenylamidoxim.



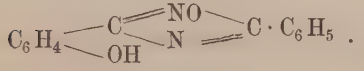
Das Dibenzoyl-m-oxybenzenylamidoxim wurde nach den Angaben von Baumann auf folgende Weise dargestellt. Es wurde die berechnete Menge Kalilauge mit der berechneten Menge Amidoxim zusammengebracht und unter stetem Umschütteln die berechnete Menge Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Es scheidet sich unter Wärmeentwickelung ein fester Körper aus, der in Alkohol, Aether, Benzol und etwas in Chloroform löslich ist, unlöslich dagegen in Ligroïn und Wasser. Gereinigt wurde der Körper durch Fällen von Ligroïn aus heifsem Benzol in Form von kleinen hellen Krystallen. Der Körper schmilzt bei 152,5° C. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1780 gr Substanz gaben 0,456 gr CO_2 und 0,0711 gr H_2O.

II. 0,171 gr Substanz gaben bei 769 mm Druck und 14° C. 11 cbcm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{21}	= 252 =	70,00 %	69,8 %	—
H_{16}	= 16 =	4,44 »	4,43 »	—
N_2	= 28 =	7,78 »	—	7,6 %
O_3	= 64 =	17,78 »	—	—
	360 =	100,00 %		

m-Oxybenzenylazoximbenzenyl.



Das m-Oxybenzenylazoximbenzenyl entsteht durch gelindes Kochen des Dibenzoyl-m-oxybenzenylamidoxims mit Wasser. Der Körper schmilzt bei 163°. Er ist löslich in heifsem Wasser, Chloroform, absolutem Alkohol, Aether, Benzol, schwer in gewöhnlichem Alkohol, unlöslich in Ligroïn und kaltem Wasser. Umkrystallisiert wurde der Körper aus Chloroform in Gestalt kleiner farblosen, hellen Blättchen. Sowohl was Schmelzpunkt, wie Löslichkeitsverhältnisse anbelangt, ist der Körper identisch mit dem von Schöpf [1]) dargestellten Körper, der ihn erhielt beim Eintröpfeln von Natriumnitrit in eine salzsaure Lösung (gleiche Volumen Wasser und Salzsäure) von m-Amidobenzenylazoximbenzenyl. — Die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

I. 0,153 gr Substanz gaben 0,395 gr CO_2 und 0,0642 gr H_2O.

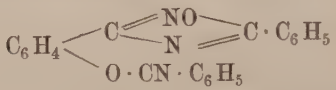
---

[1]) Berichte 18, 2475.

II. 0,1840 gr Substanz gaben bei 794 mm Druck und 12,5° C. 18 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	70,59 %	70,4 %	—
H_{10}	= 10 =	4,20 »	4,6 »	—
N_2	= 28 =	11,77 »	—	11,59 %
O_2	= 32 =	13,44 »	—	—
	238 =	100,00 %		

Benzoyl-m-oxybenzenylazoximbenzoyl.



Das Benzoyl-m-oxybenzenylazoximbenzenyl entsteht, indem man das m-Oxybenzenylazoxim in ganz verdünnter Natronlauge suspendiert und vorsichtig in einzelnen Portionen Benzoylchlorid in den berechneten Mengen unter stetem Umschütteln hinzufügt. Es scheiden sich grobe Körner aus, die auf ein Filter gebracht, gut mit kaltem Wasser gewaschen werden. Der Körper ist löslich in Alkohol, schwer in Aether, kaltem und heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Es wurde umkrystallisiert aus heifsem Aether in mikroskopischen Nädelchen, die den Schmelzpunkt 146° zeigen.

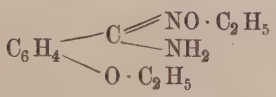
Die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

I. 0,1760 gr Substanz gaben 0,475 gr CO_2 und 0,071 gr H_2O.

II. 0,3373 gr Substanz gaben bei 767 mm Druck und 21° C. 24,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{21}	= 252 =	73,68 %	73,60 %	—
H_{14}	= 14 =	4,09 »	4,54 »	—
N_2	= 28 =	8,19 »	—	8,28 %
O_3	= 48 =	14,04 »	—	—
	342 =	100,00 %		

Aethyl-m-oxybenzenylamidoximaethylaether.



Es wurde m-Oxybenzenylamidoxim mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Jodaethyl zusammengebracht und 3 Stunden am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Aether und Wasser ausgeschüttelt, um die anorganische Substanz von der organischen zu trennen. Die aetherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, um von dem eventuell entstandenen einfach aethylierten Aether zu trennen, der sich jedoch nicht nachweisen liefs. Die aetherische Lösung wurde zum Verdunsten in eine Schaale gegossen, aus der sich der Aether in schönen, klaren, wohlausgebildeten Nädelchen ausschied, die den Schmelzpunkt 109°C. haben.

Löslich ist der Körper in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Säuren, schwer in heifsem Wasser; unlöslich in kaltem Wasser, Ligroïn und Alkalien.

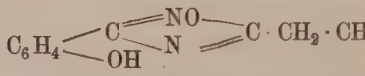
Die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

I. 0,157 gr Substanz gaben 0,3390 gr CO_2 und 0,104 gr H_2O.

II. 0,1548 gr Substanz gaben bei 768,5 mm Druck und 14° C. 18 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{11}	= 132 =	63,46 %	63,26 %	—
H_{16}	= 16 =	7,69 »	7,86 »	—
N_2	= 28 =	13,56 »	—	13,56 %
O_2	= 32 =	15,39 »	—	—
	208 =	100,00 %		

m-Oxybenzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure.



Es wurde m-Oxybenzenylamidoxim mit der berechneten Menge Bernsteinsäureanhydrid innig vermischt und im Ölbade ungefähr $^1/_2$ Stunde lang auf 115° C. erhitzt, bis die Masse zum ruhigen Flufs kam. Es entstand eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, die alsbald fest wurde. Dieselbe wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten bleibt ein weifser Körper zurück, der in feinen kleinen Nädelchen krystallisiert war. Derselbe löst sich in Alkali, heifsem Wasser, heifsem Benzol, Aether, in heifsem Chloroform, wenig in kaltem Chloroform; unlöslich dagegen ist der Körper in kaltem Wasser, kaltem Benzol und Ligroïn. — Um die Substanz, die teilweise rötlich gefärbt war, vollständig rein zu erhalten, wurde

sie in absolutem Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, filtriert und der Alkohol verdunsten lassen. Es resultieren farblose, helle, durchsichtige Blättchen, die den Schmelzpunkt 123° haben. Die wässerige Lösung giebt mit Baryum-, Calcium- und Kupfersalzlösungen keine Niederschläge. Mit Silbernitrat versetzt entsteht eine weifse, krystallinische Fällung, die in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist.

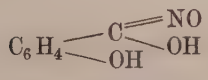
Die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

I. 0,1277 gr Substanz gaben 0,264 gr CO_2 und 0,051 gr H_2O.

II. 0,128 gr Substanz gaben bei 768,5 mm Druck und 18° C. 13 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132 =	56,41 %	56,40 %	—
H_{10}	= 10 =	4,27 »	4,27 »	—
N_2	— 28 =	11,97 »	—	11,4 %
O_4	= 64 =	27,35 »	—	—
	235 =	100,00 %		

Acetyl-m-oxybenzenylamidoxim.



Es wurde m-Oxybenzenylamidoxim mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid zusammengebracht. Unter Wärmeentwickelung löst sich das Amidoxim auf und wird nach kurzer Zeit die Masse fest. Dieselbe löst sich in Alkohol,

Aether, heifsem Wasser, ist unlöslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform und kaltem Wasser. Umkrystallisiert wurde der Körper aus Aether in schönen, klaren Blättchen, die den Schmelzpunkt 90 °C. zeigen. Dafs die Acetylgruppe den Wasserstoff der Oximidgruppe ersetzte und nicht in das Phenylhydroxyl eintrat, bestätigte die Bildung des Azoxims beim Erhitzen des Acetylproduktes über seinen Schmelzpunkt. Das Azoxim sublimiert in feinen Nädelchen und ist identisch mit dem unten beschriebenen m-Oxybenzenylazoximaethenyl.

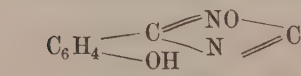
Die Analyse des Acetyl-m-oxybenzenylamidoxims gab folgende Zahlen:

I. 0,142 gr Substanz gaben 0,289 gr CO_2 und 0,0731 gr H_2O.

II. 0,107 gr Substanz gaben bei 768,5 mm Druck und 13,5 °C. 13,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_9	= 108 =	55,67 %	55,50 %	—
H_{10}	= 10 =	5,15 »	5,6 »	—
N_2	= 28 =	14,44 »	—	14,76 %
O_3	= 48 =	24,74 »	—	—
	194 =	100,00 %		

m-Oxybenzenylazoximaethenyl.



Es wurde m-Oxybenzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid einige Minuten am Rückflufskühler zum Sieden er-

hitzt und darauf die Flüssigkeit in Sodalösung gegossen, wo sich alsbald ein fester Körper ausscheidet, der sich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löst; etwas in heilsem Wasser; unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Umkrystallisiert wurde der Körper aus Alkohol, aus dem unter Zusatz von Wasser schöne, krystallische Blättchen, ausfielen. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 117°C. — Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,101 gr Substanz gaben 0,227 gr CO_2 und 0,0413 gr H_2O.

II. 0,102 gr Substanz gaben bei 701 mm Druck und 10°C 13 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_9 =	108 =	61,36 %	61,29 %	–
H_8 =	8 =	4,55 »	4,54 »	—
N_2 =	28 =	15,91 »	—	16,22 %
O_2 =	32 =	18,18 »	—	—
	176 =	100,00		

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist Ende des Wintersemester 1889/1890 begonnen und im Anfang des Wintersemester 1890/1891 beendet worden im ersten chemischen Universitäts-Laboratorium.

Es ist mir eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ferdinand Tiemann für die liebenswürdigste Teilnahme und das aufserordentliche Wohlwollen, das er mir stets auch bei der Anfertigung der Arbeit hat zu Teil werden lassen, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

THESEN.

1. Der Isomorphismus ist kein sicheres Hilfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.
2. Bei dem Bau von Laboratorien sind die Arbeitssäle, Wägezimmer etc. möglichst getrennt von einander anzulegen.
3. Die Ferrocyanverbindungen lassen sich als Doppelcyanide auffassen.

VITA.

Natus sum Augustus Clemm anno MDCCCLXV die XXXI. mensis Decembris in urbe Mannheim patre Augusto, matre Fanny e gente Heyer, quos adhuc deus benignus vivos mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae. Primordiis litterarum imbutus inter discipulos gymnasii Karlsruhensis receptus, maturitatis testimonium adeptus sum. Per quinque annos in universitatibus Monacensi et Berolinensi studiis me dedici chemicis, physices, philosophicis, botanicis, geologicis cholisque interfui virorum illustrissimorum: Narr, Radlkofer, de Bayer, de Zittel, Lommel, Schwendener, Gabriel, de Hofmann, de Helmholtz, Tiemann, Kundt, Klein, Will, Rammelsberg, Ebbinghaus.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis physicisque virorum praeclarissimorum de Hofmann, Tiemann, Kundt interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.